

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-071375

(43)Date of publication of application : 07.03.2000

(51)Int.Cl. B32B 7/02
B32B 27/30
C23C 14/08

(21)Application number : 10-246044

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 31.08.1998

(72)Inventor : SHINOHARA HIRONOBU

(54) LAMINATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance workability and to prevent the thickness irregularity of the layers of a laminate by laminating a transparent conductive layer to one surface of a thin layer comprising a transparent resin and laminating a support material comprising a transparent resin to the other surface thereof.

SOLUTION: A transparent conductive layer is laminated to one surface of a film base material made of a transparent resin and a support material composed of a transparent resin is laminated to the other surface thereof to obtain a laminate. In a method wherein transparent conductive layer is laminated to one surface of the film base material, it is pref. to laminate the transparent conductive layer while continuously supplying an optically transparent resin film. As a material of the transparent conductive layer laminated to the transparent film base material, a metal such as Sn, In, Ti, Pb, Au, Pt, Ag or the like or oxide thereof can be used. As necessary, an anchor coat may be formed between the film base material and the transparent conductive layer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-71375

(P2000-71375A)

(43) 公開日 平成12年3月7日 (2000.3.7)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターム(参考)
B 3 2 B 7/02	1 0 4	B 3 2 B 7/02	1 0 4 4 F 1 0 0
27/30		27/30	A 4 K 0 2 9
C 2 3 C 14/08		C 2 3 C 14/08	D

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平10-246044	(71) 出願人	000004178 ジェイエスアール株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
(22) 出願日	平成10年8月31日 (1998.8.31)	(72) 発明者	篠原 弘信 東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
		Fターム(参考)	4F100 AA33 AK01A AK01C AK02A AK02C AK25G AT00C BA03 BA10B BA10C CB00 EH17 EH66 GB41 JB16A JB16C JG01B JN01A JN01B JN01C 4K029 AA11 AA25 BB02 BC09 GA00

(54) 【発明の名称】 積層体

(57) 【要約】

【課題】 透明導電層の積層や支持材との貼付作業によって容易に得られ、枚葉の基板に直接透明導電層を積層する方法に比べて生産性が優れ、しかも透明導電性基板としての品質にも優れた積層体を提供すること。

【解決手段】 透明な樹脂からなる薄層の一方の面に透明導電層が積層され、該薄層の他方の面に透明な樹脂からなる支持材が積層されてなる積層体。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 透明な樹脂からなる薄層の一方の面に透明導電層が積層され、該薄層の他方の面に透明な樹脂からなる支持材が積層されてなる積層体。

【請求項 2】 透明な樹脂製フィルム基材の一方の面に透明導電層を積層した後、該フィルム基材の他方の面に透明な樹脂からなる支持材を貼り合わせてなる請求項 1 記載の積層体。

【請求項 3】 樹脂製フィルム基材が熱可塑性ノルボルネン系樹脂からなるものである請求項 2 に記載の積層体。

【請求項 4】 支持材が熱可塑性ノルボルネン系樹脂からなるものである請求項 2 に記載の積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、透明な樹脂からなる基板に透明導電層が形成された積層体で、特に生産性に優れた積層体に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、透明電極や抵抗発熱体等に使われてきた透明導電性材料は、ガラス上に金属酸化物からなる透明導電層を形成したものであったが、ガラスからなる基板は重く、割れやすいなど取り扱い上不都合が多いため、近年では可撓性、加工性、軽量性、生産性にすぐれ、さらに大面積化も可能である長所を有する樹脂製基板がガラスの代わりに広く用いられている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来このような透明導電層の樹脂製基板への積層はガラスの場合と同様、枚葉の基板ごとにスパッタリングや真空蒸着などの方法によって行われるいわゆるバッチ処理によって行われていたため、基板によって層厚にバラツキが発生するなど積層体間の品質面で問題があり、また製造の作業効率も悪く経済的にデメリットが大ききものであった。本発明は前記従来技術の課題を背景になされたもので、作業性に優れかつ積層体間の層厚にバラツキがなく均一な品質を有する積層体を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決しようとする手段】本発明は、透明な樹脂からなる薄層の一方の面に透明導電層が積層され、該薄層の他方の面に透明な樹脂からなる支持材が積層されてなる積層体を提供するものである。

【0005】ここで、透明な樹脂からなる薄層は、透明な樹脂からなるフィルムで形成することができる。かかる透明なフィルム基材は押出成形法や溶液流延法など公知のフィルム成形方法によって得られる。また、透明な樹脂からなる支持材はこれら公知のフィルム成形方法のほか射出成形や射出圧縮成形などの板状成形品の成形方法を用いることもできる。

【0006】本発明において、積層体を製造する方法と

しては、透明な樹脂製フィルム基材の一方の面に透明導電層を積層した後、該フィルム基材の他方の面に透明な樹脂からなる支持材を貼り合わせて積層体とすることが好ましい。上記製造方法において、透明な樹脂製フィルム基材の一方の面に透明導電層を積層する方法としては、光学的に透明な樹脂製フィルムを連続的に供給しながら透明導電層を積層することが好ましい。光学的に透明な樹脂製フィルムを連続的に供給しながら透明導電層を積層する方法の一例としては、供給ローラに装着されたロール状の該樹脂製フィルムを順次展延しながらプラズマ重合法、スパッタリング法、真空蒸着法、メッキ、イオンプレーティング法、スプレー法、電気析出法、ロールコーティング法、グラビアコーティング法、スクリーンコーティング法、スプレーコーティング法、バーコーティング法などの方法が使用できる。

【0007】上記のように透明な樹脂製フィルム基材の一方の面に透明導電層を積層した後、透明導電層の積層面とは反対の面と透明な樹脂からなる支持材とを貼り合わせるができる。ここで支持材の形態としては長尺フィルム状であってもよく、枚葉の形態であってもよい。長尺フィルム状の場合は、別途準備したロール状のフィルム支持材を順次展延したものであってもよく、また支持材の押出成形時に押し出されたフィルムをそのまま用いたものであってもよい。

【0008】本発明において、透明なフィルム基材に積層される透明導電層の材料は特に限定されず、Sn、In、Ti、Pb、Au、Pt、Ag等の金属、またはそれらの酸化物が一般的に使用できる。金属単体を上記の方法で基板状に形成したときは、必要に応じてその後酸化することもできる。当初から酸化層として付着形成させる方法もある。また、最初は金属単体または低級酸化物の形態で被膜を形成し、しかる後加熱酸化、陽極酸化あるいは液相酸化などの酸化処理を施して透明化することもできる。これらの透明導電層の厚さは通常、10～10000オングストローム、好ましくは50～5000オングストロームであり、透明導電膜の比抵抗は100オームcm以下であることが好ましい。

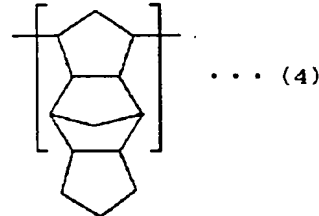
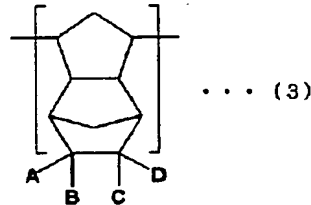
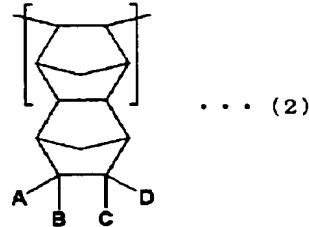
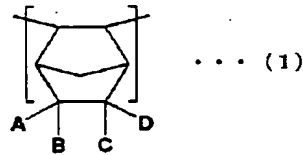
【0009】本発明において、フィルム基材と透明導電層との間に、必要に応じて接着層および透明導電膜との密着性とフィルムの平坦化を与える目的でアンカーコートを形成していてもよい。この接着層としては、エポキシ樹脂、ポリイミド、ポリブタジエン、フェノール樹脂、ポリエーテルエーテルケトンなどの耐熱樹脂を例示することができる。またアンカーコート層としては、エポキシジアクリレート、ウレタンジアクリレート、ポリエステルジアクリレートなどのいわゆるアクリルプレポリマーなどを成分として含むものが用いられる。硬化の方法は公知の手法を用いることができ、例えばUV硬化や熱硬化などが用いられる。

【0010】本発明の積層体において、必要に応じて酸

素や水蒸気の透過による劣化をより小さくし、耐久性を上げる等の目的のために、ポリビニリデンクロリド、ポリビニルアルコールなどのガスバリア性材料を使用することができる。このガスバリア性材料としては、例えば透明導電層を積層する前にあらかじめフィルム基材上に積層することができる。さらにフィルムの耐傷性および耐熱性を向上させる目的で、ガスバリア層の上にハードコート層が積層されていてもよい。ハードコート剤としては、有機シリコン系樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂などの有機ハードコート材料、または二酸化ケイ素などの無機系ハードコート材料を用いることができる。これらのうち、有機シリコン系樹脂、アクリル樹脂などのハードコート材料が好ましい。有機シリコン系樹脂の中には、各種官能基を持ったものも使用でき、特にエポキシ基を持ったものが好ましい。

【0011】本発明において、透明な樹脂からなる薄層の厚さは、それを製造する場合に使用するフィルム基材がロール状で長期保存しても巻きぐせがつかない厚さが好ましく、好ましくは0.005~0.35mm、特に好ましくは0.01~0.3mmである。フィルム基材の厚さが0.35mmを超えると、ロールの巻きぐせがついてしまい、後工程での加工に障害が発生するおそれがある。またフィルム基材の厚さが0.005mm未満であると強度に劣り、連続的に透明導電層の積層や支持材との貼り合わせを行うとフィルムが破損するおそれがある。

【0012】フィルム基材と貼り合わされる支持材はフィルム状であっても板状のものであってもよい。支持材の厚さは、通常本発明の積層体全体の厚さが0.2~1.0mmであり、好ましくは0.3~5mm、より好ましくは0.4~2mm、特に好ましくは0.4~1.5mm*



【0016】(式中、A、B、CおよびDは、水素原子または1価の有機基を示す。)

【0017】本発明において使用することのできる上記ノルボルナン骨格を有する熱可塑性樹脂としては、例え

*mとなるように選択される。本発明の積層体の光線透過率は、400~800nmの光を用いた場合で通常80%以上、好ましくは82%以上、特に好ましくは85%以上である。

【0013】本発明の積層体に用いられるフィルム基材および支持材としては、ジアセチルセルロース、トリアセチルセルロースなどのセルロース；ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル；ポリメチル（メタ）アクリレート、ポリエチル（メタ）アクリレートなどのアクリル樹脂；ポリカーボネート；ポリエーテルスルホン；ポリスルホン；ポリイミド；熱可塑性ノルボルネン系樹脂などからなるフィルムまたは板を用いることができる。本発明において、かかるフィルム基材の材料と支持材の材料が同一のものであってもよいが、同一であるほうがより好ましい。また、これらフィルム基材や支持材は各用途にそれぞれ求められる要求特性やコストに応じて素材を自由に選択することが可能であるが、特に積層体の透明性が向上する点でフィルム基材と支持材の少なくとも一方が熱可塑性ノルボルネン系樹脂からなるものであることが好ましく、さらに高い光学特性、耐熱性、耐湿性が要求される場合は、それらの両方が熱可塑性ノルボルネン系樹脂であることが好ましい。

【0014】本発明に用いられる熱可塑性ノルボルネン系樹脂は、その繰返し単位中にノルボルナン骨格を有するものである。例えば、この熱可塑性樹脂としては、一般式(1)~(4)で表されるノルボルナン骨格を含むものである。

【0015】

【化1】

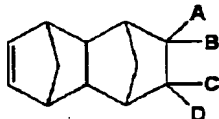
ば特開昭60-168708号公報、特開昭62-252406号公報、特開昭62-252407号公報、特開平2-133413号公報、特開昭63-145324号公報、特開昭63-264626号公報、特開平1

-240517号公報、特公昭57-8815号公報などに記載されている樹脂などを挙げることができる。

【0018】この熱可塑性樹脂の具体例としては、下記一般式(5)で表される少なくとも1種のテトラシクロドデセン誘導体または該テトラシクロドデセンと共重合可能な不飽和環状化合物とをメタセシス重合して得られる重合体を水素添加して得られる水添重合体を挙げることができる。

【0019】

【化2】



..... (5)

【0020】(式中A~Dは、前記に同じ。)

【0021】前記一般式(5)で表されるテトラシクロドデセン誘導体において、A、B、CおよびDのうちに極性基を含むことが、他材料との密着性、および耐熱性の点から好ましい。さらに、この極性基が-

(CH₂)_nCOOR(ここで、Rは炭素数1~20の炭化水素基、nは0~10の整数を示す)で表される基であることが、得られる水添重合体が高いガラス転移温度を有するものとなるので好ましい。特に、この-

(CH₂)_nCOORで表される基は、一般式(5)のテトラシクロドデセン誘導体の1分子あたりに1個含有されることが好ましい。前記一般式において、Rは炭素数1~20の炭化水素基であるが、炭素数が多くなるほど得られる水添重合体の吸湿性が小さくなる点では好ましいが、得られる水添重合体のガラス転移温度とのバランスの点から、炭素数1~4の鎖状アルキル基または炭素数5以上の(多)環状アルキル基であることが好ましく、特にメチル基、エチル基、シクロヘキシル基であることが好ましい。

【0022】さらに、-(CH₂)_nCOORで表される基が結合した炭素原子に、同時に炭素数1~10の炭化水素基が置換基として結合されている一般式(5)のテトラシクロドデセン誘導体は、吸湿性を低下させるので好ましい。特に、この置換基がメチル基またはエチル基である一般式(5)のテトラシクロドデセン誘導体は、その合成が容易な点で好ましい。具体的には、8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.12,517,10]ドデカ-8-エンが好ましい。

【0023】これらのテトラシクロドデセン誘導体、あるいはこれと共重合可能な不飽和環状化合物の混合物は、例えば特開平4-77520号公報第4頁右上欄第12行~第6頁右下欄第6行に記載された方法によって、メタセシス重合、水素添加され、本発明に使用される熱可塑性樹脂とすることができる。

【0024】本発明において、上記水添重合体は、クロ

ロホルム中、30℃で測定される固有粘度([η] in h)が0.3~1.5dl/gの範囲であることが望ましい。[η] in hが上記範囲にあることによって、得られる樹脂の成形加工性、耐熱性、機械的特性のバランスが良好となる。また、前記水添重合体のガラス転移温度(T_g)は100℃~250℃の範囲であることが好ましく、特に120~200℃の範囲であることが好ましい。100℃未満では該樹脂からなる成形体の耐熱性が劣る。また、T_gが250℃を超えるものは、成形温度が高くなり樹脂が焼けて着色するなど良質な成形体を得ることが難しくなる。

【0025】また、水添重合体の水素添加率は、60MHz、1H-NMRで測定した値が50%以上、好ましくは90%以上、さらに好ましくは98%以上である。水素添加率が高いほど、熱や光に対する安定性が優れる。なお、本発明において、ノルボルナン骨格を有する熱可塑性樹脂として使用される水添重合体は、例えばフィルム成形におけるシルバーストリークなどの不良発生防止の面から該水添重合体中に含まれるゲル含有量が5重量%以下であることが好ましく、さらに1重量%であることが好ましい。

【0026】本発明に用いる水添重合体には、必要に応じて公知の酸化防止剤、例えば2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2,2'-ジオキシ-3,3'-ジ-tert-ブチル-5,5'-ジメチルフェニルメタン、テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル-ベンゼン、ステアリル-β-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2,2'-ジオキシ-3,3'-ジ-tert-ブチル-5,5'-ジエチルフェニルメタン、3,9-ビス[1,1-ジメチル-2-[β-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]エチル]、2,4,8,10-テトラオキスピロ[5,5]ウンデカン、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ホスファイト、2,2-メチレンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)オクチルホスファイトを添加することができる。これらの酸化防止剤の添加量は、特定重合体100重量部に対して、通常0.1~3重量部、好ましくは0.2~2重量部である。酸化防止剤の使用量が少なすぎる場合は耐久性の改良効果が不十分であり、多すぎる場合には成形表面からブリードしたり、透明性が低下するなどの問題点が生じ好ましくない。

【0027】また、上記の水添重合体には、上記のような酸化防止剤の他に、必要に応じて紫外線吸収剤、例えばp-tert-ブチルフェニルサリシレート、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-(2'-ジヒドロキシ-4'-m-オクトキシフェニル)ベンゾトリアゾール；安定剤、帯電防止剤、難燃剤、耐衝撃性改良用エラストマーなどを添加することができる。また、成形性、加工性を向上させる目的で可塑剤、軟化剤などの添加剤を添加することもできる。

【0028】上記熱可塑性ノルボルネン系樹脂から溶液流延法によりフィルム基材または支持材を成形するには、例えば特開平5-148413号公報記載の方法を用いることができ、溶融押出法を用いるには、例えば特開平4-59218号公報記載の方法を用いることができる。

【0029】本発明の積層体は、携帯電話、デジタル情報端末、ポケットベル、ナビゲーションなどの車載用液晶ディスプレイ、液晶モニター、調光パネル、OA機器用ディスプレイ、AV機器用ディスプレイなどの各種ディスプレイ用途の他に防曇ミラー用テラロスター、冷凍ショーケース用テラロスター、面発光パネルなどの各種用途に用いることができる。

【0030】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例中、部および%は、特に断らない限り重量基準である。なお、実施例中の各測定は、以下の通りである。

板厚 (mm)

ダイヤル式厚みゲージにより測定した。

光透過率 (%)

積層体の光透過率をASTM D1003により測定した。

透明導電層の均一性

a) シート抵抗

装置に「ロレスタP」(三菱油化製)を用い、四端子四端針方式(測定印加電流10mA)により、積層板上の適当に選択された10箇所について測定し、その値のバラツキを評価した。

b) 層厚測定

装置に「DEKTAK3030」(sloan社製)を用い、針圧10mgで上記10箇所について測定し、その値のバラツキを評価した。

積層体のソリ

積層体のソリをJIS K6911に従って測定した。

【0031】実施例1

熱可塑性樹脂として、固有粘度(η_{inh})が0.67、Tgが171℃のノルボルネン系樹脂(JSR(株)製「ARTON」)を300℃に加熱溶融し、T型ダイから押出成形されたフィルムを用い、該フィルム片面に酸化インジウム/酸化スズ(重量比95:5)からなるターゲットを用いて透明導電層をスパッタリング法により形成させたものを巻取機で巻き取り、厚さ0.2mmの透明導電性フィルムのロール原反を得た。一方、支持材として上述の熱可塑性樹脂を用い、300℃に加熱溶融し、T型ダイから順次押出される厚さ0.3mmのシート上にn-ブチルアクリレート90重量%、エチルアクリレート7重量%、エチルアクリレート7重量%、アクリル酸3重量%からなるアクリル系樹脂100部とトリレンジイソシアナート(3モル)のトリメチロールプロパン(1モル)付加物の75重量%酢酸エチル溶液2部からなる架橋剤を混合して得られた粘着材を塗布し、その後前述の透明導電性フィルムのロール原反の透明導電層が積層されている側とは反対のフィルム基材面がシート支持材の粘着材面に位置するようにして、引き取りロールを介して連続的に供給し、シート支持材と接着後、切断機に通して板厚0.5mmの積層体を連続的に得た。この積層体について、光透過率、透明導電層の均一性および積層板のソリを測定した。評価結果を表1に示す。

【0032】実施例2

実施例1と同様の熱可塑性樹脂をトルエンに溶解して、20重量%トルエン溶液をダイスに通し、均一厚みの層にし、これを200℃で乾燥して得られたフィルムを切断して、長さ295mm×幅210mm×厚さ0.2mmの枚葉の支持材を得た。この支持材上に実施例1と同様の粘着材を塗布し、搬送手段によって順次搬送をおこない、この支持材と実施例1と同様に連続的に展延供給されるロール原反の透明導電性フィルムと貼り合わせた後に切断機にて切り出し枚葉の積層体を得た。この積層体について、実施例1と同様の評価を行った。評価結果を表1に示す。

【0033】比較例1

フィルム基材の厚さが0.5mmとなるように押出成形した他は実施例1と同様の方法で透明導電性フィルムのロール原反を作成し、支持材と貼り合わせた後切断機に通して枚葉の積層体を得た。この積層体について実施例1と同様の評価を行った。評価結果を表1に示す。

【0034】

【表1】

	実施例1	実施例2	比較例1
光透過率 (%)	88	89	86
導電層の均一性			
a) シート抵抗 (Ω/\square)	± 1.1	± 1.0	± 2.1
b) 層厚 (\AA)	± 10	± 9	± 15
積層体のソリ (mm)	0.5	0.1	20

【0035】表1から明らかなように、実施例1と実施例2は積層体のソリがなく、しかも光透過率、透明導電層の均一性に優れている。これに対し、比較例1は積層体のソリが大きく、支持材からの部分的剥離と思われるシート抵抗のバラツキが見られた。

【0036】比較例2

実施例1と同様の熱可塑性樹脂をトルエンに溶解して、20重量%トルエン溶液をダイスに通し、均一厚みの層にし、これを200℃で乾燥して厚さ0.002mmのフィルムを得た。このフィルムをフィルム基材として実

10 施例1と同様の方法で透明導電層形成、フィルム巻取、および支持材との貼付を行ったが、これら一連の工程でフィルム破断が多発し、積層体の歩留まりが著しく低下した。

【0037】

【発明の効果】本発明の積層体は透明導電層の積層や支持材との貼付作業によって得られたもので、枚葉の基板に直接透明導電層を積層する方法に比べて生産性が向上しており、しかも透明導電性基板としての品質にも優れたものである。